

DERWENT-ACC-NO: 1994-238857

DERWENT-WEEK: 199429

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polyamide resin with good heat  
resistance and mechanical  
properties - comprises specific amts.  
of structural units  
arranged at random with terminals  
blocked by opt. substd.  
aromatic gp.

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI TOATSU CHEM INC[MITK]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0329393 (December 9, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 06172518 A		June 21, 1994	N/A
011	C08G 069/26		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 06172518A		N/A	
1992JP-0329393		December 9, 1992	

INT-CL (IPC): C08G069/26, C08G069/28

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06172518A

BASIC-ABSTRACT:

A polyamide resin consists of 50 to 75 mol. % of a gp. with structural units of formula (1) and 50 to 25 mol. % of a gp. with structural units of formula (2).  
The gps. are arranged at random and terminal molecules of the polymer are blocked with an aromatic ring having no substit. or with an aromatic gp.  
substd. with gp. not reactive with isocyanate and

carboxylic acid.

The polyamide resin has a logarithmic viscosity of 0.5 to 1.0 dl/g when measured with 0.5 g/dl N-methyl-2-pyrrolidone soln. at 30 deg.C.

In the formula, Ar1 and Ar2 = divalent aromatic gp. R1 = direct bond or divalent gp. which contains one or more carbon atoms.

Pref. Ar1 in (1) is a divalent gp. of formula (i) or (ii)  
Ar2 in (1) is a divalent gp. of formula (where X is -CnH2n) (where n is 0 to 10) or a gp. of formula (vi) or (vii).

The polyamide resin is prepd. by reaction of aromatic dicarboxylic acid, aromatic diisocyanate, aliphatic diisocyanate and at least one terminal blocking agent at above 140 deg.C in non-protonic polar solvent in the presence of alkali metal cpd. as catalyst. Pref. terminal blocking agent is benzoic acid.

ADVANTAGE - The polyamide resin has good heat resistance and mechanical properties and can be melt moulded.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYAMIDE RESIN HEAT RESISTANCE MECHANICAL  
PROPERTIES COMPRISE  
SPECIFIC AMOUNT STRUCTURE UNIT ARRANGE RANDOM  
TERMINAL BLOCK OPTION  
SUBSTITUTE AROMATIC GROUP

DERWENT-CLASS: A23

CPI-CODES: A05-F; A05-F05;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0258U

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

017 ; D01 D05 D11 D10 D15 D13 D18\*R D19 D18 D20 D32 D33

D34 D50  
     D93 D94 D95 F00 F23 F34 F61 F63 ; P0635\*R F70 D01 ;  
 H0113 H0011  
     ; M9999 M2164 M2153  
 Polymer Index [1.2]  
     017 ; G1343\*R G1310 D01 D60 F37 F35 E00 G1854\*R G1843  
 F73 D10\*R  
     D18\*R ; H0011\*R ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2664 L2506  
 ; L9999  
     L2028 ; L9999 L2164 L2153 ; M9999 M2164 M2153 ; H0113  
 H0011  
 Polymer Index [1.3]  
     017 ; G1912\*R G1854 G1843 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50  
 D89 F73 ;  
     R01023 G1343 G1310 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D88 F37 F35  
 E00 E20 ;  
     R01455 G1854 G1843 D01 D11 D10 D50 D88 F73 ; P0635\*R  
 F70 D01 ; H0033  
     H0011 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2664 L2506 ; L9999  
 L2028 ; L9999  
     L2164 L2153 ; M9999 M2164 M2153 ; H0113 H0011  
 Polymer Index [1.4]  
     017 ; ND04 ; ND03 ; B9999 B4682 B4568 ; B9999 B3747\*R ;  
 B9999 B3612  
     B3554 ; B9999 B3623 B3554 ; B9999 B3678 B3554  
 Polymer Index [1.5]  
     017 ; 1A\*R ; R01815 D00 D70 K\* 1A F\* 7A ; C999 C102  
 C000 ; C999  
     C306  
 Polymer Index [1.6]  
     017 ; D18\*R ; R00258 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D87 F36  
 F35 ; C999  
     C191 ; C999 C306  
 Polymer Index [1.7]  
     017 ; D01 D11 D10 D23 D22 D31 D45 D50 D85 F78 ; A999  
 A475 ; K9734

# POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0029 0037 0040 0043 0046 0049 0052 0203  
 0226 0230 1283 1407  
 1456 1458 1760 1766 1768 2014 2038 2043 2064 2072 2116 2123  
 2148 2152 2172 2180  
 2197 2318 2559 2560 2600  
 Multipunch Codes: 017 02& 038 04& 05- 06- 075 080 09& 09-  
 10& 10- 141 15& 155  
 157 163 164 17& 207 209 212 231 24& 262 28& 293 298 31- 316  
 331 333 344 346 355

398 437 512 541 546 679 689

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-109169

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172518

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 69/26	N S A	9286-4 J		
69/28	N S B	9286-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数12(全 11 頁)

(21)出願番号	特願平4-329393	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成4年(1992)12月9日	(72)発明者	浅野 正彦 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
		(72)発明者	大北 益瑞 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
		(72)発明者	浅沼 正 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
		(74)代理人	弁理士 藤本 博光 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂及びその製造方法

(57)【要約】

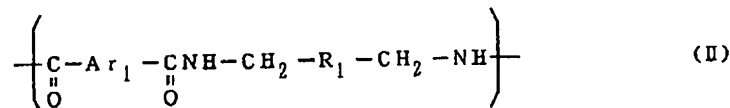
【目的】 優れた耐熱性、機械物性を有し、かつ熔融成形可能な脂肪族、芳香族ポリアミド樹脂及びその製造方法を提供する。

【構成】 式(I)、式(II)の構造単位からなり、分子末端が芳香族基で封止され、対数粘度が0.5~1.0dl/gの熔融成形可能ポリアミド樹脂。

【化1】

(ただし、式中のAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は、それぞれ2価の芳香族基を表す。)

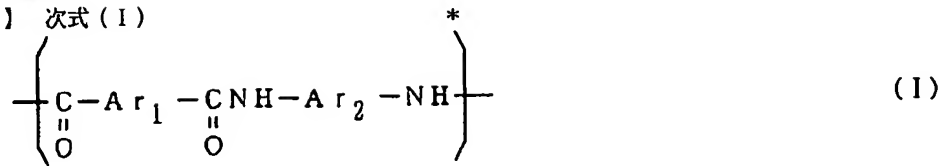
【化2】

(ただし、式中のAr<sub>1</sub>は2価の芳香族基、R<sub>1</sub>は直結または1個以上の炭素原子を含む2価の基を表す。)

【特許請求の範囲】

\*【化1】

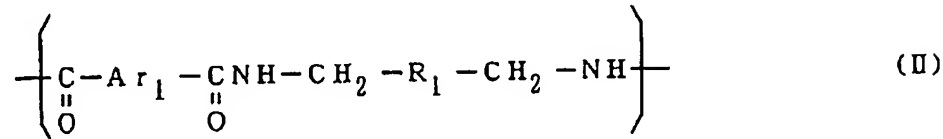
【請求項1】 次式(I)

(ただし、式中の $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ は、それぞれ2価の芳香族基を表す。)

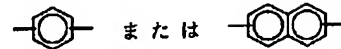
で表される構造単位を有する基50～75モル%と、次 10※【化2】

式(II)

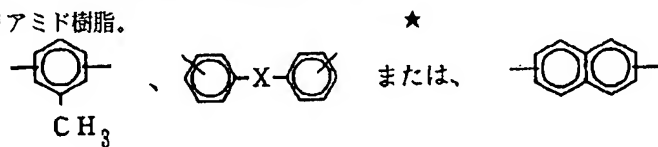
※

(ただし、式中の $\text{Ar}_1$ は2価の芳香族基、 $\text{R}_1$ は直結または1個以上の炭素原子を含む2価の基を表す。)

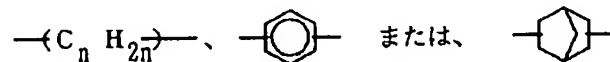
で表される構造単位を有する基50～25モル%からなり、式(I)と式(II)の構造単位を有する基が互いにランダムに配列し、かつ、そのポリマーの分子末端が置換基を有しない芳香族環、あるいは、イソシアネート、カルボン酸と反応性を有しない基で置換された芳香族基で封止され、N-メチル-2-ピロリドンに0.5g/dLの濃度で溶解した後、30℃において測定した対数粘度の値が0.5～1.0dL/gであることを特徴とする溶融成形可能なポリアミド樹脂。

★【請求項2】 式(I)中の $\text{Ar}_1$ が、次式【化3】

で表される2価の基であることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂。

【請求項3】 式(I)中の $\text{Ar}_2$ が、次式【化4】(ただし式中のXは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ または、直結を表す。)

で表される2価の基であることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂。

☆【請求項4】 式(II)中の $\text{R}_1$ が、次式【化5】

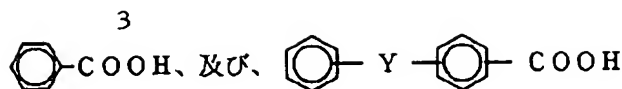
(ただし、式中のnは0～10の整数である。)

で表される直結または2価の基であることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂。

◆からなる群から選ばれた1種から誘導される芳香族基であることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂。

【請求項5】 ポリマー分子末端封止基が、非置換芳香族モノカルボン酸、または、イソシアネート、カルボン酸と反応性のない置換基を有する芳香族モノカルボン酸◆50

【請求項6】 ポリマー分子末端封止基が、  
【化6】



(ただし式中のYは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ または、直結からなる群から選ばれた1種である。)

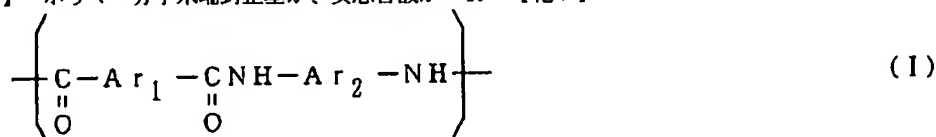
及びイソシアネート、カルボン酸と反応性のない置換基を有する上記化合物から誘導された芳香族基であることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂。

\*ら誘導された基であることを特徴とする請求項1記載のポリアミド樹脂。

【請求項8】 次式(I)

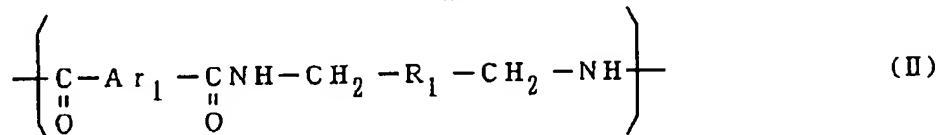
【請求項7】 ポリマー分子末端封止基が、安息香酸か\*10

【化7】



(ただし、式中の $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ は、それぞれ2価の芳香族基を表す。)

で表される構造単位を有する基50～75モル%と、次式(II) ※【化8】



(ただし、式中の $\text{Ar}_1$ は2価の芳香族基、 $\text{R}_1$ は直結または1個以上の炭素原子を含む2価の基を表す。)

で表される構造単位を有する基50～25モル%からなり、式(I)と式(II)の構造単位を有する基が互いにランダムに配列し、かつ、そのポリマーの分子末端が置換基を有しない芳香族環、あるいは、イソシアネート、カルボン酸と反応性を有しない基で置換された芳香族基★

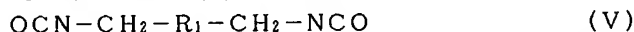
★で封止され、N-メチル-2-ピロリドンに0.5g/dLの濃度で溶解した後、30℃において測定した対数粘度の値が0.5～1.0dL/gであることを特徴とする溶融成形可能なポリアミド樹脂を製造するにあたり、次式(II)



(式中 $\text{Ar}_1$ は2価の芳香族基を表す。)で表される芳香族ジカルボン酸1モルに対して、次式(IV)



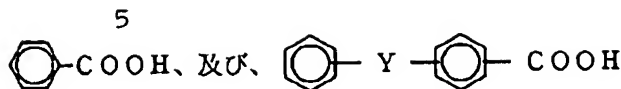
(式中 $\text{Ar}_2$ は2価の芳香族基を表す。)で表される芳香族ジイソシアネート0.5～0.75モル、次式◆(V)



(式中、 $\text{R}_1$ は直結または1個以上の炭素原子を含む2価の基を表す。)で表される脂肪族性ジイソシアネート0.5～0.25モルを、芳香族ジカルボン酸：ジイソシアネートの合計のモル比が、1:1～1:1.01の範囲で、式(III)の芳香族ジカルボン酸1モル当り0.1モル以下の非置換芳香族モノカルボン酸、及び、イソシアネート、カルボン酸と反応性のない置換基を有する\*

40\*芳香族モノカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の末端封止剤を、触媒としてアルカリ金属化合物の存在下、非プロトン系極性溶媒中140℃以上で反応させることを特徴とするポリアミド樹脂の製造方法。

【請求項9】 末端封止剤が、【化9】



(ただし式中のYは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ または、直結からなる群から選ばれた1種である。)

及びイソシアネート、カルボン酸と反応性のない置換基を有する上記化合物から選ばれた1員であることを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 末端封止剤が安息香酸であることを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【請求項11】 アルカリ金属化合物が、多価カルボン酸アルカリ金属塩、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属水酸化物及びアルカリ金属弗化物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【請求項12】 非プロトン系極性溶媒が、アミド類、ホスホリアルアミド類、スルホン類、スルホキシド類及びウレア類からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリアミド樹脂及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、優れた耐熱性と機械物性を有し、かつ溶融成形可能な脂肪族、芳香族ポリアミド共重合体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】全芳香族ポリアミド（アラミド）は、一般に高融点を持つ結晶性高分子であり、その優れた耐熱性、強度から繊維等に適した素材として多用されている。しかしながら、これら全芳香族ポリアミドは、融点とその分解開始温度よりも高く、実質的に溶融成形が不可能であり、溶液成形によらざるを得ない等、成形条件の制約を受けていた。これらの問題点を解決する方法として、モノマー成分の一方に脂肪族鎖を導入し溶融流動性を付与する試みがなされてきた。例えば、特開昭59-53536号公報には、テレフタル酸を主成分とする芳香族ジカルボン酸と直鎖脂肪族アルキレンジアミンからなる成形用ポリアミドが、また、特開昭59-161428号公報には、テレフタル酸、イソフタル酸およびC6ジアミンからの結晶性コポリアミドが、特開昭57-200420号公報にはアジピン酸を主成分とする脂肪族ジカルボン酸とメタキシリレンジアミンを主成分と\*

\*するポリアミドの製造方法が提案されている。しかしながら、これらポリアミドを形成するジアミン成分、もしくはカルボン酸またはカルボン酸誘導体のモノマー成分の一方に脂肪族鎖を多量に導入する方法では、溶融流動性は付与されるものの熱安定性、耐熱性等が低下してしまう問題点があった。

【0003】また、イソシアネートとカルボン酸を利用したポリアミドの合成に関しては通常の方法では、高分子量のポリマーを得ることは困難であったが、特開昭57-151615号公報で既に提案しているようなジカルボン酸のモノアルカリ金属塩等を使用することによって高分子量のポリマーを得ることが可能となった。しかしながら、ここで合成されているアジピン酸と芳香族ジイソシアネート等のポリマーも主鎖に脂肪族基を多量に含んでいるため、耐熱性の面で満足のいくものではなく、しかも、これらの半芳香族ポリアミド樹脂は、いずれの場合も機械物性の面で硬くて脆いという欠点を有していた。

【0004】

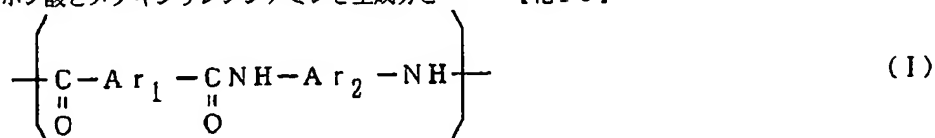
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の諸欠点の少なくとも一部を解決できるポリアミド樹脂、例えば、優れた耐熱性と機械物性を有し、溶融成形可能なポリアミド樹脂を提供し、且つそのような樹脂の製造法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、研究の結果、ポリマー分子末端を特定の末端封止基で封止し、特定の対数粘度にすることにより本発明の課題を解決し得るポリアミド樹脂が得られることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。本発明によれば、このようなポリアミド樹脂は、芳香族ジカルボン酸に芳香族ジイソシアネート、及び脂肪族性ジイソシアネートと末端封止剤を用いて、触媒としてアルカリ金属化合物の存在下、非プロトン系極性溶媒中で反応させることにより得ることができる。

【0006】本発明の第1の発明は、次式（I）

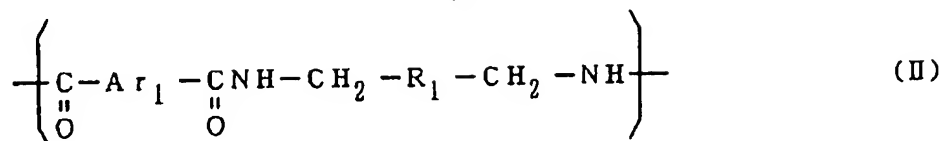
【化10】



(ただし、式中のAr<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>は、それぞれ2価の芳香族基を表す。)



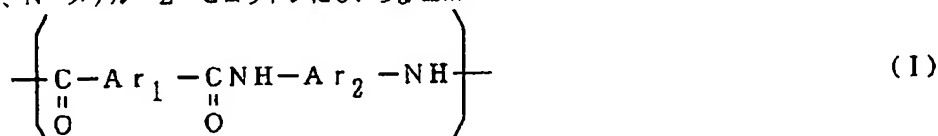
で表される構造単位を有する基50～75モル%と、次 \* 【化11】  
式 (II) \*



(ただし、式中の $\text{Ar}_1$ は2価の芳香族基、 $\text{R}_1$ は直結または1個以上の炭素原子を含む2価の基を表す。)

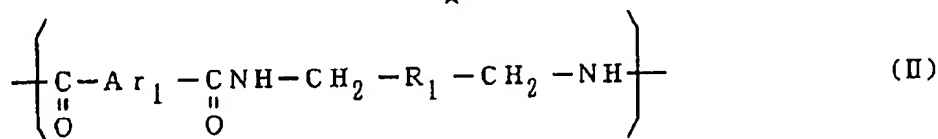
で表される構造単位を有する基50～25モル%からなり、式 (I) と式 (II) の構造単位を有する基が互いにランダムに配列し、かつ、そのポリマーの分子末端が置換基を有しない芳香族環、あるいは、イソシアネート、カルボン酸と反応性を有しない基で置換された芳香族基で封止され、N-メチル-2-ピロリドンに0.5g/dL※

※の濃度で溶解した後、30℃において測定した対数粘度の値が0.5～1.0dL/gであることを特徴とする溶融成形可能なポリアミド樹脂であり、  
【0007】本発明の第2の発明は、次式 (I) 【化12】



(ただし、式中の $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ は、それぞれ2価の芳香族基を表す。)

で表される構造単位を有する基50～75モル%と、次 ★ 【化13】  
式 (II) ★



(ただし、式中の $\text{Ar}_1$ は2価の芳香族基、 $\text{R}_1$ は直結または1個以上の炭素原子を含む2価の基を表す。)

で表される構造単位を有する基50～25モル%からなり、式 (I) と式 (II) の構造単位を有する基が互いにランダムに配列し、かつ、そのポリマーの分子末端が置換基を有しない芳香族環、あるいは、イソシアネート、カルボン酸と反応性を有しない基で置換された芳香族基☆40 II)

☆で封止され、N-メチル-2-ピロリドンに0.5g/dLの濃度で溶解した後、30℃において測定した対数粘度の値が0.5～1.0dL/gであることを特徴とする溶融成形可能なポリアミド樹脂を製造するにあたり、次式(I

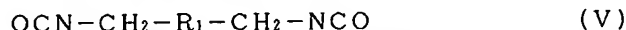


(式中 $\text{Ar}_1$ は2価の芳香族基を表す。) で表される芳香族ジカルボン酸1モルに対して、次式 (IV)



(式中 $\text{Ar}_2$ は2価の芳香族基を表す。) で表される芳香族ジイソシアネート0.5～0.75モル、次式 \*

芳香族ジイソシアネート0.5～0.75モル、次式 \*



(式中、 $\text{R}_1$ は直結または1個以上の炭素原子を含む2価の基を表す。) で表される脂肪族性ジイソシアネート0.5～0.25モルを、芳香族ジカルボン酸：ジイソシアネートの合計のモル比が、1：1～1：1.01の※50

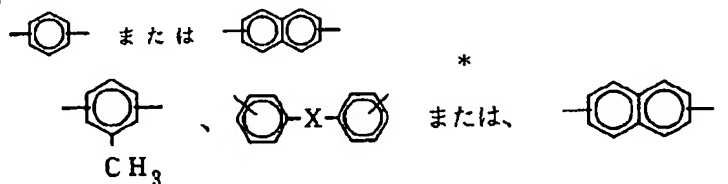
※範囲で、式(III)の芳香族ジカルボン酸1モル当り0.1モル以下の非置換芳香族モノカルボン酸、及び、イソシアネート、カルボン酸と反応性のない置換基を有する芳香族モノカルボン酸からなる群から選ばれた少なくとも

も一種の末端封止剤を、触媒としてアルカリ金属化合物の存在下、非プロトン系極性溶媒中140℃以上で反応させることを特徴とするポリアミド樹脂の製造方法である。

【0008】本発明において、置換分Ar<sub>1</sub>は2価の芳香族基である。この芳香族基としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、ジフェニル、ジフェニルスルホン、ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、ペリレン、ジフェニルアルカンなどから誘導される2官能芳香族基を挙げることができる。Ar<sub>1</sub>は、次式の2官能性芳香族基であ

ってもよい。

【化14】



(ただし式中のXは、-CH<sub>2</sub>-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-S-、-O-、  
-CO-または、直結を表す。)

【0010】更に、置換分R<sub>1</sub>は直結または1個以上の炭素原子を含む2価の基である。この1個以上の炭素原子を含む2価の基としては、例えば、アルキレン基、炭素以外の元素を含むアルキレン基、2価の芳香族基、例えば、フェニレン、ナフチレン、2価のビスクロ(二※

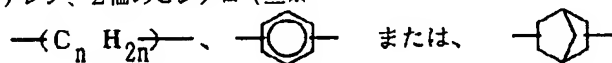
\*【0009】また、置換分Ar<sub>2</sub>は2価の芳香族基であり、例えば、フェニレン、置換フェニレン(アルキル置換フェニレン、アルコキシ置換フェニレン、ハロ置換フェニレンなど)、更に非置換又は置換ジフェニルアルカン、トリフェニルアルカン、ジフェニルスルフィド、ジフェニルスルホン、ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、ビフェニル、ナフタレン、アントラキノン、アントラセン、アゾベンゼンなどから誘導される2価の芳香族基を挙げることができる。Ar<sub>2</sub>は次式のような2価の基であってよい。

【化15】

※環縮合環)化合物から誘導される基などを挙げることができる。R<sub>1</sub>は、次式のような直結または2価の基であ

ってもよい。

【化16】



(ただし、式中のnは0~10の整数である。)

【0011】前記一般式(III)で表される芳香族ジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-1,4-ジカルボン酸、ナフタレン-1,5-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、ペリレン-1,9-ジカルボン酸、ペリレン-2,9-ジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルメタン、2-(4,4'-ジカルボキシフェニル)プロパン等が挙げられる。

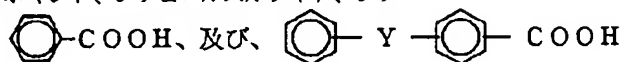
【0012】前記一般式(IV)で表される芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、フェニレン-1,3-ジイソシアネート、フェニレン-1,4-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、トリレン-2,4-ジイソシアネート、1-メトキシベンゼン-2,4-ジイソシアネート、1-クロロフェニレンジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、メタキ★50

★シリレンジイソシアネート、パラキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-3,4'-ジイソシアネート、ジフェニルケトン-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレン-2,6-ジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネートナフタレン-1,5-ジイソシアネート、2,4'-ビフェニルジイソシアネート、4,4'-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-メトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、アントラキノン-2,6-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、アゾベンゼン-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられ、特に、トリレン-2,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及びナフタレン-1,5-ジイソシアネートが工業的に入手が容易で安価であることから好ましい。

11

【0013】前記一般式(V)で表される脂肪族性ジイソシアネートの例としては、例えば、1,2-ジイソシアナトエタン、1,3-ジイソシアナトプロパン、テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート、ペンタメチレン-1,5-ジイソシアネート、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、ノナメチレン-1,9-ジイソシアネート、デカメチレン-1,10-ジイソシアネート、 $\omega$ 、 $\omega'$ -ジプロピルエーテルジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート誘導体、及びメタキシリレンジイソシアネート、パラキシリレンジイソシアネート等の側鎖に置換基をもった芳香族ジイソシアネート誘導体、及び、2,4-ジイソシアナトメチル〔2,2,1〕ヘプタン、2,5-ジイソシアナトメチル〔2,2,1〕ヘプタン等のビシクロ(二環縮合環)化合物が挙げられ、特に、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネートが工業的に入手が容易で安価であることから好ましい。

【0014】本発明で用いられるポリマーの分子末端封止基は、非置換芳香族環基、またはイソシアネート、カルボン酸と反応性を有しない基で置換された芳香族環基である。この芳香族環基は、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された多環式芳香族基であることができる。例えば、ベンゼン、ジフェニルアルカン、ジフェニルスルホン、ジフェニルスルホキシド、ジフ\*



(ただし式中のYは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ または、直結からなる群から選ばれた1種である。)

及びそれらの芳香族環が、イソシアネート、カルボン酸と反応性を有しない基で置換された誘導体である。上記の分子末端封止剤は、単独に、または2種以上混合して使用してもよい。

【0016】本発明の種々の局面において、樹脂の生成に用いられる本発明に記載の反応剤は異性体を有する場合があることは当業者には明かである。従って、特に断わりなき限り、反応剤についての記載はそのような異性体の全てを含むものとする。

【0017】分子末端封止剤としては、特に、安息香酸が工業的に入手が容易で安価であることから好ましく、これら分子末端封止剤を使用したポリマーの熱安定性は、使用しないものに比べ非常に優れている。

【0018】本発明の方法において触媒として用いられるアルカリ金属化合物としては、例えば、ジカルボン酸、トリカルボン酸及びテトラカルボン酸のモノ及び／またはジ及び／またはトリ及び／またはテトラリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、フランシウム塩等の多価カルボン酸のアルカリ金\*

12

\*エニルエーテル、ベンゾフェノン、ナフタレンなどから誘導される非置換芳香族環基、及びこれらのアルキル置換、アルコキシ置換、ハロゲン置換芳香族環基、例えば、メチル置換、メトキシ置換、クロロ置換芳香族基を挙げることができる。特に、ベンゼンから誘導される非置換芳香族基でポリマーの分子末端を封止した場合、耐熱性が向上することから好ましい。

【0015】本発明で用いられる分子末端封止剤としては、非置換芳香族環基、またはイソシアネート、カルボン酸と反応性を有しない基で置換された芳香族環基を有する化合物を用いることができる。この芳香族環基は、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族基が直接または架橋員により相互に連結された多環式芳香族基であることができる。分子末端封止剤としては、例えば、安息香酸、ジフェニルメタンカルボン酸、ジフェニルスルホンカルボン酸、ジフェニルスルホキシドカルボン酸、ジフェニルスルフィドカルボン酸、ジフェニルエーテルカルボン酸、ベンゾフェノンカルボン酸、ビフェニルカルボン酸、ナフタレンカルボン酸、アントラセンカルボン酸等のモノカルボン酸、またはこれらのアルキル置換、アルコキシ置換、ハロゲン置換モノカルボン酸等が挙げられる。好ましくは下式で表されるモノカルボン酸、

【化17】

※属塩、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、炭酸フランシウム等のアルカリ金属炭酸塩、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウム、炭酸水素フランシウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化フランシウム等のアルカリ金属水酸化物、弗化リチウム、弗化ナトリウム、弗化カリウム、弗化ルビジウム、弗化セシウム、弗化フランシウム等のアルカリ金属弗化物が挙げられる。特に、ナトリウム塩及びカリウム塩が好ましい。上記のアルカリ金属化合物は、単独に、または2種以上混合して使用してもよい。

【0019】本発明で使用される非プロトン系極性溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ヘキサメチル燐酸トリアミドのような鎖状もしくは環状のアミド類またはホスホリルアミド類、あるいはジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホ

## 13

ン、テトラメチレンスルホンのようなスルホキシドあるいはスルホン類、テトラメチル尿素、N,N'-ジメチルエチレンウレアのようなウレア類が挙げられる。これらの溶媒は、実質的に無水の状態で使用することが必要である。重合反応に不活性な他の溶媒、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等を混合して使用することもできる。

【0020】本発明において、優れた耐熱性を有し、溶融成形可能なポリアミドを製造するには、前記一般式(II)で表される芳香族ジカルボン酸1モルに対して、一般式(IV)で表される芳香族ジイソシアネートを0.5〜0.75モル、一般式(V)で表される脂肪族性ジイソシアネート0.5〜0.25モルを芳香族ジカルボン酸：ジイソシアネートの合計のモル比が、1：1〜1：1.01の範囲で、更に芳香族ジカルボン酸1モル当たり分子末端封止剤を0.1モル以下添加したものを、アルカリ金属化合物の存在下、非プロトン系極性溶媒中140℃以上の温度で加熱反応させる必要がある。

【0021】本発明において使用する一般式(III)で表される芳香族ジカルボン酸と一般式(IV)で表される芳香族ジイソシアネートのモル比は、芳香族ジカルボン酸1モルに対して芳香族ジイソシアネート0.5〜0.75モルの範囲が好ましく、0.55〜0.65モルの範囲がさらに好ましい。モル比が0.5未満になると、得られたポリマーの耐熱性が悪くなり、また、モル比が0.75を超えるとポリマー溶融流動性が悪くなる。

【0022】また、一般式(V)で表される脂肪族性ジイソシアネートのモル比は、芳香族ジカルボン酸1モルに対して脂肪族性ジイソシアネート0.5〜0.25モルの範囲が好ましく、0.45〜0.35モルの範囲がさらに好ましい。モル比が0.25未満になると、得られたポリマーの溶融流動性が悪くなり、また、モル比が0.5を超えると耐熱性に優れたポリマーが得られない。

【0023】更に、芳香族ジカルボン酸と芳香族、脂肪族ジイソシアネートのモル比は芳香族ジカルボン酸：ジイソシアネートの合計のモル比が、1：1〜1：1.01の範囲が好ましく、1：1〜1：1.001の範囲がさらに好ましい。モル比が1：1.01よりも大きくなると、得られたポリマーの分子量が低下し、耐熱性、機械物性に優れたポリマーが得られない。

【0024】また、分子末端封止剤の量は、芳香族ジカルボン酸1モル当たり0.1モル以下が好ましく、0.08モル以下がさらに好ましい。分子末端封止剤の量が芳香族ジカルボン酸1モル当たり0.1モルを超えると得られたポリマーの分子量が低下し、耐熱性、機械物性が低下する。

【0025】更に、本発明で得られたポリアミド樹脂をN-メチル-2-ピロリドンに0.5g/dLの濃度で溶解した後、30℃において測定した対数粘度の値は0.5〜1.0dL/gであり、0.6〜0.9dL/gの範囲がさら

## 14

に好ましい。対数粘度の値が0.5dL/g未満になると優れた機械物性が得られず、また、1.0dL/gを超えると、ポリマーの成形性が低下する。

【0026】本発明のポリアミド樹脂の重合は、上記芳香族ジカルボン酸と分子末端封止剤及び重合触媒を非プロトン系極性溶媒に溶解し、芳香族ジイソシアネート、脂肪族性ジイソシアネートを添加後、加熱することにより実施される。

【0027】重縮合反応は、通常140℃以上の温度が必要で、180〜260℃の温度範囲がさらに好ましい。140℃未満では、カルボン酸とイソシアネートの反応性が低下し好ましくない。反応時間は、通常1〜20時間である。そして副生する二酸化炭素が実質的に認められなくなる時点をもって反応の完結点とすることができる。アルカリ金属化合物の添加量は、芳香族ジカルボン酸に対して、0.5〜20モル%の範囲が好ましく、特に1.0〜10モル%が好ましい。

【0028】一般には原料モノマー（芳香族ジカルボン酸+ジイソシアネート）の濃度は50〜400g/lの範囲が選択されるが、この濃度の選択は原料モノマーの反応性及び重合溶媒中のポリマーの溶解性等によって行われる。高濃度で重合を開始した場合には、重合途中で増粘により攪拌に支障が起きないように、場合によっては溶媒を連続的又は非連続的に追加することが好ましい。

【0029】（実施例）以下、実施例にて本発明を詳細に説明する。また、実施例及び比較例において得られたポリマーの物性値は以下の方法により測定した。

ガラス転移温度：島津製作所製DSC-50により測定した。

5%分解温度：空気中にて島津製作所製TGA-50により測定した。

流動温度：島津製作所製高化式フローテスター（CFT500C）を用いて荷重100Kgで測定した見掛けの溶融粘度が10000ポアズ（Poise）になる温度。

対数粘度：N-メチル-2-ピロリドン溶媒にそれぞれ0.5g/dLの濃度で溶解した後、30℃において測定した。

【0030】実施例1

40 攪拌機、温度計、冷却コンデンサー及び滴下ロートを備えた500mlセバブルフラスコ中に、イソフタル酸21.15g(0.1273モル)、フッ化カリウム0.163g(0.00280モル)、安息香酸0.0388g(0.000318モル)、N,N'-ジメチルエチレンウレア200mlを窒素雰囲気中に装入して溶解し、この溶液を攪拌しながら内温を140℃に昇温した。滴下ロートにトリレン-2,4-ジイソシアネート12.19g(0.07011モル)と、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート9.64g(0.05736モル)を計量し、一度にフラスコ内に添加し、内温を220℃まで昇温したところ、激しく反応し二酸化炭素の発生が認められた。220℃で2時間攪拌

を続けると溶液の色は黄色へと変化し、粘度が上昇した。さらに1時間加熱を続け熟成した後、室温に冷却し、重合液を高速攪拌下の水中に投入してポリマー粉末を得た。このポリマー粉末をさらに熱水で3回洗浄し、最後にメタノールで洗浄後、170℃で8時間イナートオープン中で乾燥し30.2gのポリマー粉末が得られた。この重合体の対数粘度は0.64g/dLであった。DSCで測定したガラス転移温度は199℃、空气中5%分解温度440℃という優れた耐熱性を有していた。さらに、流動温度が\*

\*308℃で、射出成形が可能な熱溶融特性を有していた。

【0031】実施例2～5

実施例1に示した実験装置に芳香族ジカルボン酸、芳香族ジイソシアネート、脂肪族性ジイソシアネートをそれぞれの条件下において同様に重合、後処理を行い、得られた重合体のそれぞれの物性値を下記表1に示す。

【0032】

【表1】

	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
芳香族ジカルボン酸 添加量 (g)	IPA 21.07	TPA 21.16	TPA 21.13	IPA 21.03
芳香族ジイソシアネート 添加量 (g)	TDI 13.25	MDI 22.31	TDI 14.40	TDI 11.02
脂肪族性ジイソシアネート 添加量 (g)	HDI 8.53	XDI 7.19	BCHl 9.18	HDI 10.65
末端封止剤名	BA	BA	BA	BA
末端封止剤量 (g)	0.0427	0.0522	0.0300	0.0426
触媒名	KF	NaOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KF
触媒量 (g)	0.140	0.107	0.352	0.147
溶媒	DMI	DMI	NMP	スルホラン
対数粘度 (dL/g)	0.69	0.58	0.71	0.70
ガラス転移温度 (℃)	205	209	211	185
5%分解温度 (℃)	435	433	438	429
流動温度 (℃)	311	314	310	298
収率 (%)	96	96	95	94

表中の略号は、下記のとおりである。

IPA : イソフタル酸

TPA : テレフタル酸

TDI : トリレン-2,4-ジイソシアネート

MDI : ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート

HDI : ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート

XDI : m-キシリレンジイソシアネート

BA : 安息香酸

BCHl : 2,4- (または2,5-) ジイソシアナトメチルビスクロ[2,2,1]ヘプタン

DMI : N,N'-ジメチルエチレンウレア

NMP : N-メチルピロリドン

【0033】試験例

実施例1～5で得られたポリアミド樹脂を、口径30mm

※レット化を行った。得られたベレットは、射出成形機

(日精樹脂(株)製PS40E5ASE、最大型締力40トン、

の単軸押出機を使用して、300～320℃の温度でベ※50 射出圧力560Kg/cm<sup>2</sup>、シリンダー温度310～330

℃、金型温度150℃)で成形し、各種測定用試験片を得、機械物性試験を行った。引張試験(ASTM D-638)、曲げ試験(ASTM D-790)、アイゾット衝撃強度(ノッチ\*

\*付き)(ASTM D-256)の測定結果を下記表2に示す。  
【0034】  
【表2】

		実 施 例					比較例
		1	2	3	4	5	5
機 械 物 性 試 験	引 張 強 度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	1930	1280	1260	1240	1305	980
	引 張 伸 び 率 (%)	14	13	10	12	11	2.5
	引 張 弾 性 率 ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )	295	285	290	275	280	220
	曲 げ 強 度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	2010	1980	1900	1960	1930	1320
	曲 げ 弾 性 率 ( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ )	395	385	380	390	360	265
	アイゾット衝撃 (ノッチ付き) ( $\text{kg} \cdot \text{cm}/\text{cm}$ )	9.0	8.4	7.9	8.2	8.7	4.0

#### 【0035】比較例1

攪拌機、温度計、冷却コンデンサー及び滴下ロートを備えた500mlセパラブルフラスコに、テレフタル酸20.98g(0.1263モル)、フッ化カリウム0.147g(0.00253モル)、N,N'-ジメチルエチレンウレア200mlを窒素雰囲気中に装入して溶解した。滴下ロートにトリレン-2,4-ジイソシアネート21.99g(0.1263モル)のみを計量し、一度にフラスコ内に添加した。この溶液を攪拌しながら内温を200℃まで昇温したところ140℃で激しく反応し二酸化炭素の発生が認められた。200℃で1時間攪拌を続けると溶液の色は黄色に変化し、粘度が上昇した。さらに1時間加熱を続け熟成した後、室温に冷却し、重合液を高速攪拌下の水中に投入してポリマー粉末を得た。この粉末をさらに熱水で3回洗浄し、最後にメタノールで洗浄後、200℃で8時間イナートオープン中で乾燥し、25.5gのポリマー粉末が得られた。この重合体の対数粘度は、1.30dL/gであり、ガラス転移温度は250℃以上と高く、耐熱性樹脂として十分な耐熱性を有していたが、本発明の特徴である射出成形可能な熔融流動性を有していなかった。

#### 【0036】比較例2

比較例1のジイソシアネートをヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート21.2g(0.1263モル)及び触媒を炭酸カリウム0.23g(0.0017モル)に変えた以外は比較例1と同様に反応及び後処理を行った。得られた重合体の対数粘度は、0.88dL/gであり、ガラス転移温度は110℃と低く、耐熱性樹脂としては十分な耐熱性を有していなかった。

※た。

#### 【0037】比較例3

アジピン酸21.35g(0.1461モル)、メタキシリレンジイソシアネート27.48g(0.1460モル)及び弗化カリウム0.16g(0.0027モル)を用いた以外は比較例1と同様に重合及び後処理を行った。得られた重合体の対数粘度は、0.55dL/gであり、ガラス転移温度は60℃と低く耐熱性樹脂としては十分な耐熱性を有していなかった。

#### 【0038】比較例4

比較例1に示した実験装置に、イソフタル酸 21.02g(0.1265モル)、フッ化カリウム0.148g(0.00255モル)、安息香酸0.0321g(0.000263モル)、N,N'-ジメチルエチレンウレア200mlを窒素雰囲気中に装入して溶解し、この溶液を攪拌しながら内温を140℃に昇温した。滴下ロートにトリレン-2,4-ジイソシアネート6.61g(0.03795モル)と、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート14.89g(0.08853モル)を計量し、一度にフラスコ内に添加し、内温を220℃まで昇温したところ、激しく反応し二酸化炭素の発生が認められた。220℃で2時間攪拌を続けると溶液の色は黄色へと変化し、粘度が上昇した。さらに1時間加熱を続け熟成した後、室温に冷却し、重合液を高速攪拌下の水中に投入してポリマー粉末を得た。このポリマー粉末をさらに熱水で3回洗浄し、最後にメタノールで洗浄後、140℃で8時間イナートオープン中で乾燥し29.8gのポリマー粉末が得られた。この重合体の対数粘度は、0.59dL/gであり、DSCで測定したガラス転移温度は159℃、空气中5%分解温度は426℃という

特性を有していたが、フローテスターで得られたストランドは気泡が多く分解している様子がうかがわれ、耐熱性樹脂としては十分な特性を有していなかった。

【0039】比較例5

比較例1に示した実験装置に、イソフタル酸 21.02 g (0.1265モル)、フッ化カリウム0.148 g (0.00255モル)、安息香酸0.321 g (0.00263モル)、N,N'-ジメチルエチレンウレア200mlを窒素雰囲気中に装入して溶解し、この溶液を攪拌しながら内温を140℃に昇温した。滴下ロートにトリレン-2,4-ジイソシアネート13.41 g (0.077モル)と、ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート10.66 g (0.063モル)を計量し、一度にフラスコ内に添加し、比較例1または比較例4と同様に重合、後処理を行った。この重合体の対数粘度は、0.38dL/gと低く、DSC

で測定したガラス転移温度は183℃、空气中5%分解温度は422℃という特性を有していた。さらに、得られたポリマーを試験例と同様の方法でペレット化し、射出成形を行い、各種機械物性試験を行った。得られた結果は表2に示すように引張伸び率、アイゾット衝撃強度が低く、実施例1～5に較べ機械物性が劣っていた。

【0040】

【発明の効果】本発明のポリアミド樹脂は、耐熱性、機械物性に優れ、熔融成形可能な、熱溶融特性を有する。また、本発明におけるポリアミド樹脂の製造方法は、実用的かつ経済的であり、耐熱性、機械物性に優れ、熔融成形可能な熱溶融特性を有するポリアミド樹脂が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 山口 彰宏

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内